

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01M 4/36	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0029218 2002년04월18일
(21) 출원번호	10-2000-0060056	
(22) 출원일자	2000년10월12일	
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사, 김순택 대한민국 442-390 경기 수원시 팔달구 신동 575번지	
(72) 발명자	권호진 대한민국 330-300 충청남도 천안시 성성동 508번지 서준원 대한민국 330-300 충청남도 천안시 성성동 508번지 정원일 대한민국 330-300 충청남도 천안시 성성동 508번지	
(74) 대리인	김은진 유미특허법인	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법	

요약

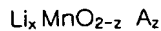
본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법을 제공하는 것으로서, 이 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 코팅되고, 0.1 내지 50 두께를 갖는 금속 산화물 층을 포함한다. 이 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 0.1 중량% 이상, 5 중량% 미만 농도의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 열처리하여 제조된다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 저농도의 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액으로 코팅하여 제조됨에 따라, 열적 안정성, 사이클 수명 및 평균 방전 전위 유지율이 우수함을 알 수 있다. 이러한 전기화학적 특성이 향상됨에 따라, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 전지는 충방전 사이클 진행에 따른 우수한 전력 특성을 발휘할 수 있으며, 이러한 전지를 전자 제품에 적용할 경우 사용시간을 늘릴 수 있다.

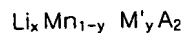
[화학식 1]



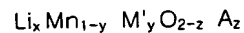
[화학식 2]



[화학식 3]



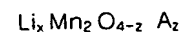
[화학식 4]



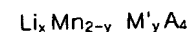
[화학식 5]



[화학식 6]



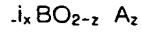
[화학식 7]



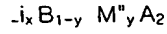
[화학식 8]



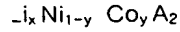
[화학식 9]



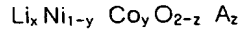
[화학식 10]



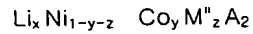
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

대표도

도1

색인어

임도, 금속산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질의 열적 안정성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질을 1C으로 50회 충방전을 실시하여 나타난 충방전 커브 변화 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질의 충방전 사이클별 평균 방전 전위 변화를 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 열적 안정성이 우수하고 사이클 수명 특성이 우수한 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그래파이트(BOC)를 제조하고 있다.

양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x$

O_2 ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.

이 중에서 양극 활물질로는 LiCoO_2 가 주로 사용되며, 최근 Sony에서 Al_2O_3 를 약 1 내지 5 중량% 도핑한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 를 개발하였으며, AT&3에서는 SnO_2 를 도핑한 LiCoO_2 를 개발하였다. 또한, 본 출원인도 LiCoO_2 의 표면에 금속-알콕사이드 용액을 사용하여 코팅한 후 열처리하여 표면 구조 및 성질이 변형된 고성능 LiCoO_2 분말 개발에 관한 발명을 기출원하였다.

상술한 양극 및 음극 활물질로 구성된 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류할 수 있다. 리튬 이온 전지는 세퍼레이터로 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 필름을 사용하며, 전해질로는 리튬염이 용해된 카보네이트 계열의 유기 용매를 사용하는 전지를 말한다. 리튬 이온 폴리머 전지는 전해질로 다공성 SiO_2 등과 폴리비닐리덴 플루오라이드 계열의 폴리머 기재에 상기 유기 용매를 함침(impregnation)시킨 것을 사용하며, 이 전해질이 세퍼레이터의 역할도 하므로, 별도의 세퍼레이터를 사용할 필요는 없다. 또한, 리튬 폴리머 전지는 전해질로 순수한 리튬 이온 도전성을 갖는 SO_2 계열의 무기 물질 또는 유기 물질을 사용하는 전지를 말한다.

상기 구성의 리튬 이차 전지의 형태로는 원통형, 각형 또는 코인형 등이 있다. 원통형 전지는 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명하면, 양극, 음극과 세퍼레이터를 와인딩하여 젤리 롤 타입(jelly-roll type)의 극판군을 제조하고, 이 극판군을 원통형 전지 케이스에 넣은 후, 전해액을 주입한 전지를 말한다. 각형 전지는 상기 극판군을 각형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말하며, 코인형 전지는 상기 극판군을 코인형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말한다. 또한, 케이스의 재질에 따라 스텝 또는 Al 재질의 캔을 사용한 전지와 파우치(pouch) 전지로 구별할 수 있다. 캔 전지는 상기 전지 케이스가 스텝 또는 Al의 얇은 판으로 제조된 것으로 말하며, 파우치 전지는 비닐 백과 같은 다층 구조로 이루어진 1mm 이내 두께의 유연한 재질에 상기 극판군을 넣어 제조된 전지로서, 전지의 두께가 캔 전지에 비해 얇고, 유연한 구조를 갖는 전지를 말한다.

이러한 리튬 이차 전지는 최근 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라 점점 고용량, 장수명 등의 전기 화학적 특성이 우수한 전지를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

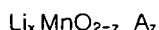
발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 코팅되고, 0.1 내지 50의 두께를 갖는 금속 산화물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

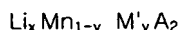
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



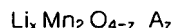
[화학식 4]



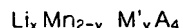
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

$$Li_x BA_2$$

[화학식 9]

$$Li_x BO_{2-z} A_z$$

[화학식 10]

$$Li_x B_{1-y} M''_y A_2$$

[화학식 11]

$$Li_x Ni_{1-y} Co_y A_2$$

[화학식 12]

$$Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{2-z} A_z$$

[화학식 13]

$$Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M''_z A_2$$

[화학식 14]

$$Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_z A_2$$

(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

또한, 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조 방법으로서, 상기 화학식 1 내지 14의 화합물 중에서 선택되는 화합물을 0.1 중량% 이상 및 5 중량% 미만 농도의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물이다.

[화학식 1]

$$Li_x MnA_2$$

[화학식 2]

$$Li_x MnO_{2-z} A_z$$

[화학식 3]

$$Li_x Mn_{1-y} M'_y A_2$$

[화학식 4]

$$Li_x Mn_{1-y} M'_y O_{2-z} A_z$$

[화학식 5]

$$Li_x Mn_2 O_4$$

[화학식 6]

$$Li_x Mn_2 O_{4-z} A_z$$

[화학식 7]

$$Li_x Mn_{2-y} M'_y A_4$$

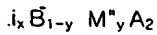
[화학식 8]

$$Li_x BA_2$$

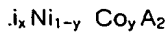
[화학식 9]

$$Li_x BO_{2-z} A_z$$

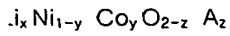
[화학식 10]



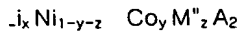
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



[상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.50$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Vg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅(encapsulation)하여 제조된다.

상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법으로서 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 상기 알코올에 대하여 0.1 중량% 이상, 5 중량% 미만에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조하거나, 0.1 중량% 이상, 5 중량% 미만의 금속 알콕사이드를 알코올에 용해하여 제조한다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ge, Ga 또는 B를 사용할 수 있다. Si를 함유하는 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraorthosilicate)를 사용할 수 있다. 상기 금속 알콕사이드로는 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 프로톡사이드를 사용할 수 있으며, 상기 알코올로는 에탄올, 메탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기 금속 수용액은 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 수용액을 사용할 수 있다. 바나듐 옥사이드 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 중량% 이상, 5 중량% 미만에 해당하는 바나듐 옥사이드를 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조할 수 있다.

상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 5 중량% 이상이면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

이와 같이 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 120℃ 오븐에서 약 5시간 동안 건조시킨다. 이 건조 공정은 분말 내에 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 역할을 한다.

금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 100 내지 1000℃로 1 내지 20시간 동안 열처리한다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉하는(blowing) 조건하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 열처리 온도가 100℃보다 낮으면 표면에 산화물 층의 형성이 어렵고, 1000℃보다 높으면 Li의 증발(evaporation)에 의하여, 원하는 당량비가 얻어지지 않으며 결정 구조에 문제가 있는 활물질이 합성되어 바람직하지 않다.

상기 열처리 공정으로 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 금속 산화물로 변화하여, 화학식 1 내지 화학식 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 양극 활물질로서, 표면에 금속 산화물이 코팅된 활물질이 제조된다.

활물질 표면에 형성된 금속 산화물은 상기 코발트와 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로부터 유래된 금속의 복합 금속 산화물 또는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로부터 유래된 금속의 산화물 등으로 여겨진다.

본 발명에서 사용한 상기 화학식 1 내지 14의 화합물은 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 14의 화합물 분말을 사용할 수 도 있고, 또는 다음과 같은 방법으로 제조된 화합물을 사용할 수 도 있다.

상기 화학식 1 내지 14의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염, 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수 도 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설페이드, 리튬 설페이드 등을 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

들어진 혼합물을 약 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi-crystalline) 상태의 화학식 1 내지 14의 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

들어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900℃의 온도로 약 10 내지 15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건하에서 1 내지 5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

기어서, 제조된 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1)

AI-이소프로폭사이드 분말 3g과 에탄올 97g을 교반하여 3 중량% 농도를 갖는 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

Vippon Chem사의 평균 입경이 5 μ m인 LiCoO₂ (상품명: C-10) 분말 50g을 상기 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액에 첨가하고, 교반기로 약 30 분간 교반하여 상기 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액이 LiCoO₂ 분말의 표면에 골고루 코팅될 수 있게 하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 약 30 분간 방치하여 슬러리와 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 분리한 후, AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제거하여, 슬러리만을 열처리용 로에 넣었다.

상기 로에서 3℃/분의 승온 속도로 건조 공기를 플로잉하면서 300℃에서 10시간 열처리한 후, 로 내에서 냉각시켜 표면에 알루미늄 산화물 층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

(실시예 2)

AI-이소프로폭사이드 분말 1g과 에탄올 99g을 혼합하여 제조된 1 중량% 농도의 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

AI-이소프로폭사이드 분말 0.1g과 에탄올 99.9g을 혼합하여 제조된 0.1 중량% 농도의 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

AI-이소프로폭사이드 분말 5g과 에탄올 95g을 혼합하여 제조된 5 중량% 농도의 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 2)

AI-이소프로폭사이드 분말 10g과 에탄올 90g을 혼합하여 제조된 10 중량% 농도의 AI-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질에 포함된 Co, Li 및 Al의 함량을 ICP(inductive coupled plasma) 분석으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	Co [중량%]	Li [중량%]	Al [중량%]
실시예 2	60.8	6.9	0.02
비교예 1	61.0	7.1	0.12

상기 표 1에 나타난 것과 같이, 저농도의 AI-이소프로폭사이드 용액으로 코팅하여 제조된 실시예 2의 양극 활물질은 고농도의 AI-이소프로폭사이드 용액으로 코팅하여 제조된 비교예 1의 양극 활물질에 비하여, Al 함량이 적음을 알 수 있다.

상기 실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질과 슈퍼 P 카본 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 94 : 3 : 3 중량%의 질량비로 측정 한 후, N-메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 AI-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레스하여 양극 극판을 제조하였다.

음극 활물질로 Petoka사의 MCF(mesocarbon fiber)와, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 96 : 4 중량%의 질량비로 혼합하여 N-메틸 피롤리돈 용매에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레스하여 음극 극판을 제조하였다.

상기 양극 극판 및 음극 극판을 사용하여 통상의 방법으로 1800mAh 이론 용량을 갖는 18650 타입의 리튬 원통형 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 전해액으로는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 혼합 용매를 사용하였다.

제조된 상기 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 원통형 이차 전지를 4.3V까지 0.1C-속도의 전류로 충전하였다. 충전이 완료된 전지를 글로브 박스에 넣어 해체한 후, 극판에서 활물질만 10mg을 채취하여 시료로 사용하였다. 이 시료를 이용하여 3℃/분의 속도로 공기 분위기 하에서 25 내지 300℃까지 DSC(differential scanning calorimetry) 스캔을 실시하여 양극 활물질의 열적 안정성을 측정하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

DSC 분석은 충전된 양극 활물질의 열적 안정성을 확인하기 위해 실시한 것이다. 일반적으로 리튬 이차 전지의 안전성(safety)은 여러 가지 메카니즘에 의하여 진행되는데, 특히 충전 상태에서 못으로 관통시키는 실험이 가장 중요한 안전성 실험 중의 하나로 알려져 있다. 이때 충전된 전지의 안전성에 영향을 미치는 인자로서 여러 가지가 있는데, 특히 충전된 양극과 이 극판에 함침되어 있는 전해액의 반응에 의한 발열 반응이 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 이러한 현상을 비교 판단하는 방법으로 코인 전지를 제조한 후, 일정 전위로 충전시켜 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 상태로 만든 후 이 충전 상태의 물질에 대한 DSC 측정을 통하여 나타나는 발열 온도와 발열량 및 발열 커브의 결과를 바탕으로 안전성의 문제를 판단할 수 있다.

이를, LiCoO_2 를 예를 들어 설명하면, LiCoO_2 는 충전 상태에서 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}$

의 구조를 가지게 된다. 이러한 구조를 가지는 활물질은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 금속 즉, 코발트와 결합되어 있는 산소가 금속으로부터 유리된다. 유리된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 전지가 폭발할 수 있는 기회를 제공할 가능성이 높다. 그러므로 산소 분해 온도와 이때의 발열량은 전지의 안정성을 나타내는 중요한 인자라 할 수 있다.

도 1에서 보듯이, 실시예 1은 발열 온도가 약 235℃인 것에 반해, 비교예 1은 발열 온도가 약 230℃로, 실시예 1의 양극 활물질이 비교예 1보다 높은 발열 온도를 갖음으로 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다.

도 2는 상기 실시예 2와 비교예 1의 리튬 원통형 이차 전지를 1C으로 50회 충방전을 실시한 후, 충방전 커브 변화를 나타낸 그래프이다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 2의 양극 활물질을 이용한 전지가 비교예 1보다 충방전 전위 및 용량이 높고, 용량 변화도 적음을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 2와 비교예 1의 리튬 원통형 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 알 수 있듯이, 실시예 2의 리튬 원통형 이차 전지가 비교예 1의 리튬 원통형 이차 전지에 비하여 100사이클 동안 약 5% 이상의 수명 특성 향상이 나타났다.

실시예 2와 비교예 1의 리튬 원통형 이차 전지의 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 도 4에 나타내었으며, 평균 방전 전위 특성은 동일한 전지를 4개씩 만들어 측정한 것으로, 도 4에 실시예 2의 결과는 A로 비교예 1의 결과는 B로 나타내었다. 실시예 2의 리튬 원통형 이차 전지의 평균 방전 전위는 100사이클 동안 초기 3.63V에서 3.62V로 약 0.01V 감소되었으나, 비교예 1의 전지는 초기 3.6V에서 3.53V로 약 0.07V 감소되었다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 저농도의 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액으로 코팅하여 제조됨에 따라, 열적 안정성, 사이클 수명 및 평균 방전 전위 유지율이 우수함을 알 수 있다. 이러한 전기화학적 특성이 향상됨에 따라, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 전지는 충방전 사이클 진행에 따른 우수한 전력 특성을 발휘할 수 있으며, 이러한 전지를 전자 제품에 적용할 경우 사용시간을 늘릴 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및

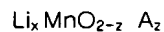
상기 코어 위에 코팅되고, 0.1 내지 50 μm 의 두께를 갖는 금속 산화물 층을

포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

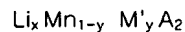
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



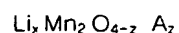
[화학식 4]



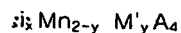
[화학식 5]



[화학식 6]



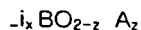
[화학식 7]



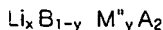
[화학식 8]



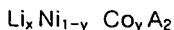
[화학식 9]



[화학식 10]



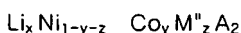
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ga, Ge 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3.

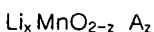
하기 화학식 1 내지 14의 화합물 중에서 선택되는 화합물을 0.1 중량% 이상, 5 중량% 미만 농도의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

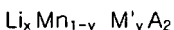
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



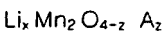
[화학식 4]



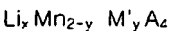
[화학식 5]



[화학식 6]



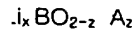
[화학식 7]



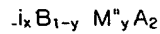
[화학식 8]



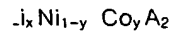
[화학식 9]



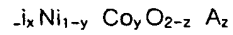
[화학식 10]



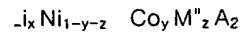
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



[상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 4.

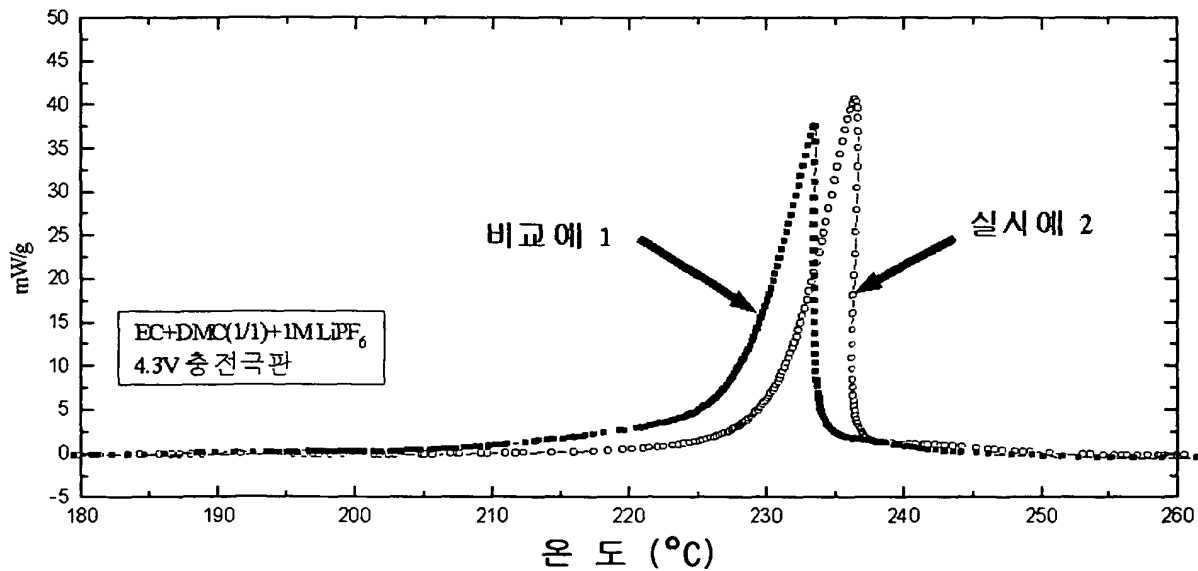
제 3 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 공기 또는 산소 분위기 하에서 100 내지 100℃의 온도로 1 내지 12시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 5.

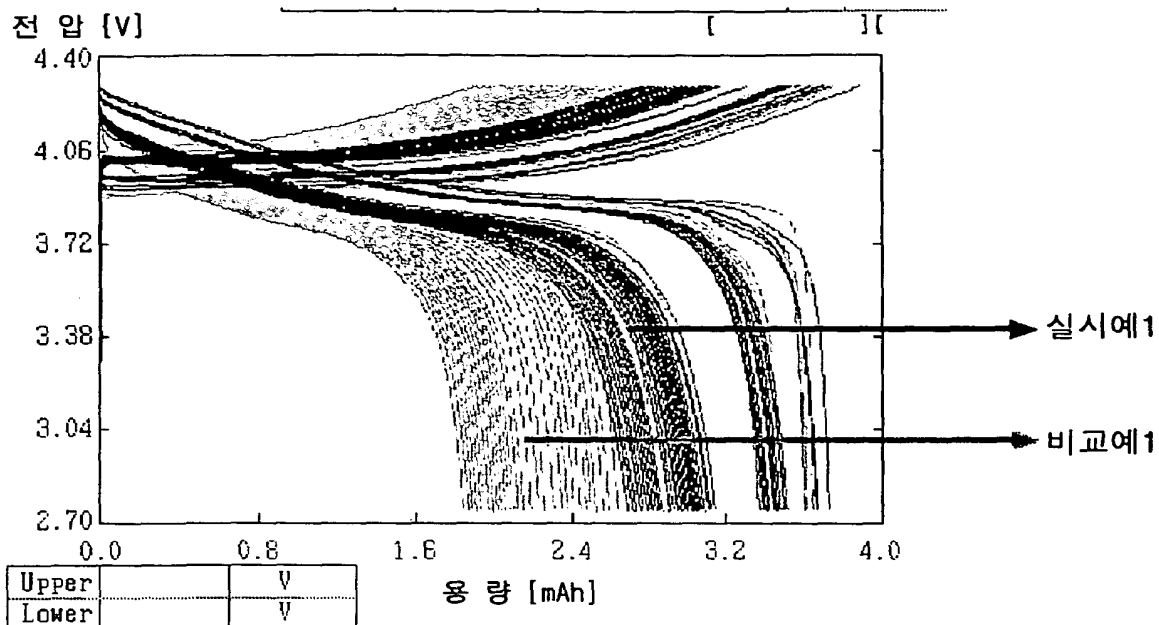
제 3 항에 있어서, 상기 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ga, Ge 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

도면

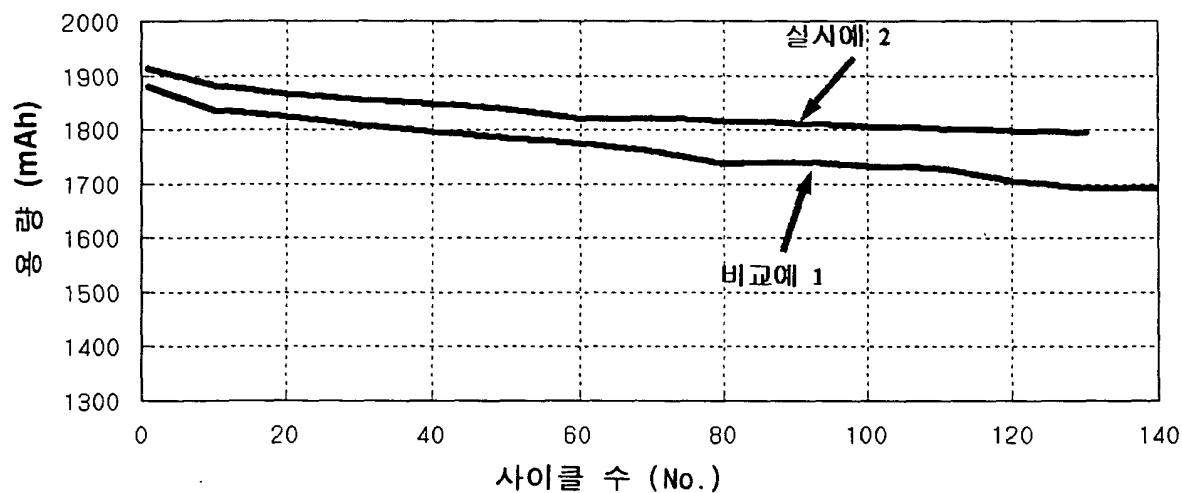
도면 1



도면 2



도면 3



도면 4

